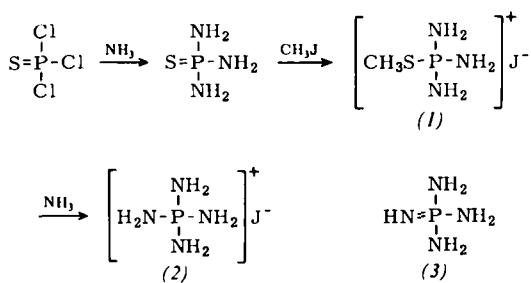
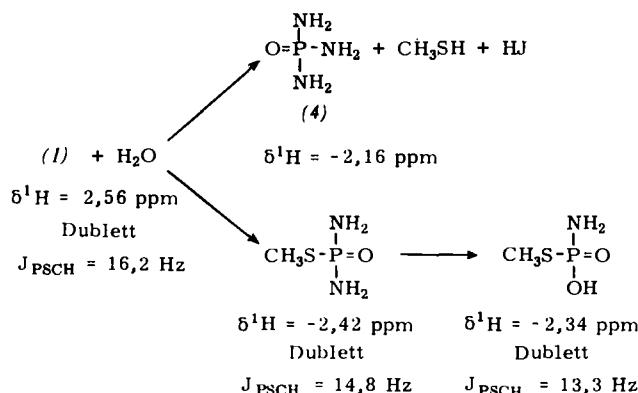


den $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$ ^[6] die verbliebene Schwefelfunktion durch Alkylieren aktiviert^[7] und durch schonend abermals Ammonolyse die vierte Aminogruppe einführt.



Das aus Thiophosphorsäure-triamid und Methyljodid erhältliche (1)¹⁸ ist außer in Anilin in organischen Solventien unlöslich. Von aliphatischen Aminen, Alkoholen und Wasser wird es im Gegensatz zum $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$ rasch zersetzt. Die Halbwertszeit der Hydrolyse bei 0 °C wurde an einer 40-proz. Lösung in D_2O $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zu rund 20 Minuten bestimmt. Die Hydrolyse verläuft nicht einheitlich; nur zum Teil wird dabei die Methylthiogruppe abgespalten, zum etwas geringeren Teil bleibt sie an den Phosphor gebunden. Bei Raumtemperatur ist die Hydrolyse nach wenigen Minuten vollständig.



Weniger rasch reagiert NH_3 , spaltet aber quantitativ Methyl-mercaptopan ab. In Methylenechlorid führt die Ammonolyse von (1) ohne eine die Substitution begleitende Kondensation glatt zu (2). Diese Verbindung ist thermisch unerwartet beständig; sie verändert sich erst ab 210°C ohne zu schmelzen. Löslich ist sie lediglich in flüssigem Ammoniak (6 g/100 ml) und Wasser. Beim Erwärmen hydrolysiert das Kation rasch zu (4), in kaltem Wasser ist es jedoch im Gegensatz zu den Mittelgliedern^[9] der Reihe $[(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{P}(\text{NH}_2)_{4-n}]^+$ einigermaßen haltbar. Es lässt sich daraus als Reineckat $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cr}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_2$ (rosa, analysenrein) und als Tetraphenylborat $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (verunreinigt mit $\text{NH}_4\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$) fällen. Außerdem wurde mit BiJ_3 und HgJ_2 aus (2) hellrotes $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{BiJ}_4$ bzw. gelbes $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]_2\text{HgJ}_4$ sowie aus (1) braunes $[\text{CH}_3\text{SP}(\text{NH}_2)_3]\text{BiJ}_4$ bzw. gelbes $[\text{CH}_3\text{SP}(\text{NH}_2)_3]_2\text{HgJ}_4$ erhalten.

Bisher gelang es noch nicht, aus (2) die zugrundeliegende Base (3), das Aza-Analoge der Phosphorsäure, zu gewinnen. Als Zwischenstufe bei der Ammonolyse von PCl_5 kommt (3) nicht in Betracht, da es offensichtlich eine stärkere Base als NH_3 ist. Wohl aber könnte bei Anwendung eines extrem hohen NH_3/PCl_5 -Verhältnisses sein Hydrochlorid $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ entstehen.

Methylthio-triaminophosphonium-jodid (1):

28 g (0,25 mol) $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$ werden mit 45 g (0,32 mol) CH_3J und 60 ml CH_3CN 6 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der Bodenkörper wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die

Ausbeute (63 g) ist quantitativ, das Produkt analysenrein. $F_p = 161\text{--}162^\circ\text{C}$ unter Abspaltung von CH_3SH ([8]: 159 bis 160°C).

Tetraaminophosphonium-jodid (2):

In eine intensiv gerührte Suspension von 2,00 g (1) in 30 ml CH₂Cl₂ wird 2 Std. lang ein kräftiger NH₃-Strom geleitet. Nach Abtrennen der Lösung verbleiben 1,71 g reines (2) (Ausbeute 98%). Unvollständig umgesetzte Produkte können durch kurzes Waschen mit bis zu 40 °C warmem Methanol gereinigt werden.

Eingegangen am 14. Dezember 1967 [Z 684]

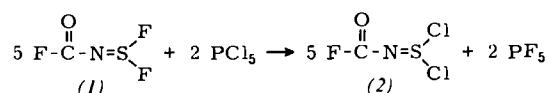
[*] Dr. A. Schmidpeter und Dipl.-Chem. C. Weingand
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

- [1] 16. Mitteilung über Phosphazene. – 15. Mitteilung: *A. Schmidpeter u. J. Ebeling*, Angew. Chem. 80, 197 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, (1968), im Druck.
 - [2] *M. Becke-Goehring u. B. Scharf*, Z. anorg. allg. Chem. 353, 320 (1967).
 - [3] *H. Moureau u. P. Rocquet*, Bull. Soc. chim. France [5] 3, 821, 829 (1936).
 - [4] *L. F. Audrieth u. D. B. Sowerby*, Chem. and Ind. 1959, 748.
 - [5] *M. Becke-Goehring u. K. Niedenzu*, Chem. Ber. 90, 2072 (1957).
 - [6] *R. Klement u. O. Koch*, Chem. Ber. 87, 333 (1954).
 - [7] *A. Schmidpeter, B. Wolf u. K. Düll*, Angew. Chem. 77, 737 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 712 (1965).
 - [8] *H. Tolkmith*, US.-Pat. 3074993, Dow Chemical Co.; Chem. Abstr. 59, 1542b (1963).
 - [9] *S. E. Frazier u. H. H. Sisler*, Inorg. Chem. 5, 925 (1966).

N-(Fluorformyl)iminoschweifeldichlorid und *N*-(Chlorformyl)iminoschweifeldichlorid

Von *H. W. Roesky* und *R. Mews* [¹]

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen^[1] gelang uns die Darstellung von Iminoschwefeldichloriden $\text{N}=\text{SCl}_2$ aus den entsprechenden Fluor-derivaten. *N*-(Fluorformyl)iminoschwefeldifluorid (1)^[2] reagiert mit Phosphorpentachlorid bei Raumtemperatur zu *N*-(Fluorformyl)iminoschwefeldichlorid (2) und Phosphorpentafluorid.



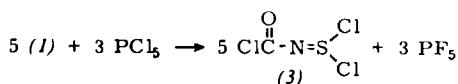
Unter Eiskühlung lässt man zu 23,1 g PCl_5 langsam 33 g (1) tropfen. Danach wird 2 Std. bei 0°C und 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Produkte werden bei Raumtemperatur im Hochvakuum abgesaugt und bei -80°C (Aceton/Trockeneis) und -196°C (flüssiger Stickstoff) in Kondensationsfallen aufgefangen. Der Inhalt der (-80°C)-Falle (31,6 g) wird im Wasserstrahlpumpenvakuum über eine 25 cm lange Füllkörperkolonne fraktioniert, $K_p = 42-44^\circ\text{C}/12-14$ Torr. Ausbeute: 26 g (61 %), Molekulargewicht 162 (kryoskopisch in Benzol, theoretisch: 164).

Die Verbindung (2) ist eine schwach gelbe Flüssigkeit, die mit V4A-Stahl unter Zersetzung reagiert. Mit Aluminiumtrichlorid setzt sich (1) mit geringer Ausbeute ebenfalls zu (2) um.

Das IR-Spektrum (kapillarer Film) zeigt im NaCl- und KBr-Bereich Absorbtionen bei 1800 (sst), 1240 (sst), 1120 (mit Schulter, sst), 838 (sst), 760 (sst), 655 (m), 628 (s), 590 (s), 535 (s), 495 (m), 440 (sst) cm^{-1} .

Das ^{19}F -NMR-Spektrum enthält ein Singulett bei $\delta_{\text{F}} = -19,8$ ppm gegen CCl_3F als äußeren Standard.

Bei 40 bis 60 °C reagiert (1) mit PCl_5 zu *N*-(Chlorformyl)-iminoschwefeldichlorid (3).



Zu 28 g PCl_5 werden langsam unter Eiskühlung 27 g (1) gegeben. Anschließend wird 12 Std. bei 40°C und 10 Std. bei 60°C gerührt. Es entsteht eine klare Lösung, die man wie oben beschrieben aufarbeitet, $K_p = 32^\circ\text{C}/1,5 \text{ Torr}$, $F_p = -7^\circ\text{C}$ (neigt stark zur Unterkühlung), Ausbeute: 19 g (51%). Molekulargewicht 181 (kryoskopisch in Benzol, theoretisch: 180,5). Die Verbindung (3) ist eine gelbe Flüssigkeit. Ihr IR-Spektrum zeigt Absorptionen bei 2300 (s), 1740 (sst), 1255 (m), 1170 (sst), 947 (st), 755 (st), 670 (m), 540 (s), 425 (st) cm^{-1} . Versuchsweise werden für (2) und (3) die Schwingungen bei 1800 und 1740 den $\nu(\text{CO})$, bei 1240 und 1170 den $\nu(\text{N}=\text{S})$, bei 1120 der $\nu(\text{CF})$, bei 947 der $\nu(\text{CCl})$ und bei 440 und 425 cm^{-1} den $\nu(\text{S}=\text{Cl})$ zugeordnet.

Eingegangen am 6. Dezember 1967 [Z 691]

[*] Dr. H. W. Roesky und Dipl.-Chem. R. Mews
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8/9

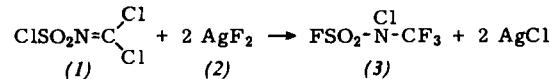
[1] X. Mitteilung über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. – IX. Mitteilung: O. Glemser, H. W. Roesky u. P. R. Heinze, Angew. Chem. 79, 723 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 710 (1967).

[2] A. F. Clifford u. C. S. Kobayashi, Inorg. Chem. 4, 571 (1965).

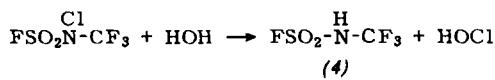
N-Chlor-N-(trifluormethyl)-sulfonylfluoridamid^[1]

Von H. W. Roesky [*]

N-Dichlormethylen-sulfonylchloridamid (1)^[2] reagiert mit Silberdifluorid (2) mit 22 % Ausbeute zu N-Chlor-N-(trifluormethyl)-sulfonylfluoridamid (3).



Die Verbindung (3) ist eine leicht gelbe Flüssigkeit von unangenehmem stechendem Geruch. Sie setzt aus wässriger Kaliumbromid-Lösung Brom in Freiheit. Der erste Schritt der Hydrolyse besteht in der Bildung unterchloriger Säure:



Das N-Trifluormethyl-sulfonylfluoridamid (4) konnte als Tetraphenylphosphoniumsalz isoliert werden^[2].

Für (3) erhält man aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks zwischen -20 und $+15^\circ\text{C}$ die Dampfdruckgleichung

$$\log p_{\text{mm}} = (-1503/T) + 7,31.$$

Die Verdampfungswärme von (3) beträgt $\Delta H = 6850 \text{ cal/mol}$, die Trouton-Konstante ca. 22,2 cal/Grad. Aus der Dampfdruckkurve ergibt sich ein extrapoliertes Siedepunkt von $33,9^\circ\text{C}$, während experimentell $31-33^\circ\text{C}$ ^[3] gefunden wurden.

Die Elementaranalyse beweist die Zusammensetzung von (3). Das Massenspektrum zeigt Bruchstücke^[4] bei $m/e = 166$ (FSO_2NCF_3), 147 (FSO_2NCF_2 oder SO_2NCF_3) und 83 (FSO_2 oder NCF_3).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von (3) ergibt für die CF_3 -Gruppe ein Dublett bei $\delta_F = 61,6 \text{ ppm}$ und für die SO_2F -Gruppe ein Quartett bei $\delta_F = -44,8 \text{ ppm}$ gegen CCl_3F als äußeren Standard. Das Intensitätsverhältnis ist 3:1. Die Kopplungs-

konstante J_{FF} beträgt 6,5 Hz. Im NaCl - und KBr -Bereich des IR-Spektrums treten folgende Absorptionen auf (kapillarer Film mit AgCl -Platten): 1630 s, 1595 s, 1578 s, 1480 sst, 1420 s, 1280 sst, 1250 st, 1210 sst, 1160 sst, 1090 s, 975 sst, 930 s, 810 sst, 740 s, 600 sst, 565 s, 525 s, 490 s cm^{-1} ^[5].

Arbeitsvorschrift:

Zu überschüssigem Silberdifluorid in einem Zweihalskolben läßt man aus einem Tropftrichter unter Rühren mit einem Magnetrührer langsam 0,2 mol (1) tropfen. Auf dem zweiten Hals des Kolbens befindet sich ein Destillieraufsatz mit Vorlagekolben, dem zwei Kondensationsfallen (mit Aceton/Trockeneis gekühlt) nachgeschaltet sind. Im Vorlagekolben und in der ersten Kondensationsfalle sammelt sich eine gelbe Flüssigkeit. Als Verunreinigungen treten NO_2 und SO_2F_2 auf. Nach dem Erwärmen der ersten Falle auf Raumtemperatur werden die Flüssigkeiten vereinigt und über eine 30 cm lange Füllkörperkolonne fraktionierend destilliert.

Eingegangen am 2. Januar 1968 [Z 698]

[*] Dr. H. W. Roesky
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8/9

[1] XII. Mitteilung über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. – XI. Mitteilung: H. W. Roesky, Inorg. nucl. Chem. Letters, im Druck.

[2] H. W. Roesky u. U. Biermann, Angew. Chem. 79, 904 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 882 (1967).

[3] Die Fraktion von $33-51^\circ\text{C}$ hatte nach Analyse, ^{19}F -NMR- und IR-Spektrum sowie Molekulargewicht die gleiche Zusammensetzung.

[4] Das Molekülion wurde nur andeutungsweise bei $m/e = 201$ gefunden.

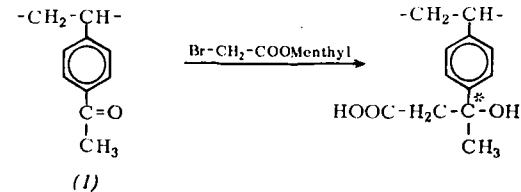
[5] s = schwach, st = stark, sst = sehr stark.

Asymmetrische Reduktion von Polyvinylacetophenon^[**]

Von Rolf C. Schulz und H. Mayerhöfer [*]

Asymmetrische Synthesen wurden bisher nur bei niedermolekularen Verbindungen beschrieben. Wir haben solche Reaktionen auf makromolekulare Stoffe angewendet, um auf diesem Wege optisch aktive Polymere zu erhalten.

Die von Reid und Turner^[1] beschriebene Reformatsky-Reaktion zwischen Bromessigsäuremethyl ester und Acetophenon wurde auf Polyvinylacetophenon (1) übertragen. Es ließ sich IR-spektroskopisch zeigen, daß die Reaktion im erwarteten Sinne abließ; weil aber nur unlösliche Polymere entstanden, konnten keine Drehwerte und optischen Ausbeuten bestimmt werden.



Da die Reduktion von (1) mit Lithiumaluminiumhydrid zu löslichem Poly(4- α -hydroxyäthylstyrol) (2) führt, wurde versucht, diese Reaktion sterisch zu lenken. Als Reduktionsmittel kamen Produkte aus LiAlH_4 und chiralen Alkoholen^[2,3] in Frage. Wir verwendeten 1,2-O-Cyclohexyliden- α -D-glucosanose^[2a] oder Chinin. Bei Modellreaktionen mit Acetophenon lagen die optischen Ausbeuten an 1-Phenyläthanol bei 15 % bzw. 48 %.

Wie sich spektroskopisch und aus der Elementaranalyse von Derivaten des Reduktionsproduktes (2) ergab, wurden sämtliche Ketogruppen reduziert. Aus den in Tetrahydrofuran